

BÖLÜM I

PETROLÜN KÖKENİ

Petrolün kökeni hakkındaki ilk teoriler basit Hidrokarbonların inorganik kimyasal reaksiyonlarına dayanan sentezlerle yapılmıştır. Daha sonraları ayrıntılı incelemelere devam edilmiştir. Bilhassa modern cihazların geliştirilmesiyle petrolü oluşturan elemanların ayrıntılı incelemeleri mümkün olmuştur. Bunların başında kromatogram denen cihazlar vardır. Bu alet yardımıyla Hidrokarbonların ayrıntılı özellikleri belirlenmeye çalışılır. Buna rağmen ham petrol üreten reaksiyonlar kesin olarak bilinmemektedir. Ham petrolü oluşturan karmaşık yapılarda ayrıca bunu göstermektedir.

Bitki ve hayvanlarda bütün canlı maddeler, genellikle protein, karbonhidrat, lipid ve boya maddelerinden yapılmıştır. Bunlardan lipid yağ asitleri hidrokarbona dönüşümü sağlayan en etkin maddedir. Burada bakterilerin dikarboksilasyonu ile oksijen bileşenleri dışarı çıkartılır ve geride parafinik bir hidrokarbon kalır. Anaerobik (havasız ortam) bir ortamda yağ asitlerinden oksijenin çıkması daha kolay olmaktadır. Anaerobik ortamın kanıtı olarak, ham petrolde oksijenin varlığında bozulabilecek bileşenlerin bulunması ve tabii gazda hidrojen sülfüre (H_2S) sık sık rastlanmasıdır.

Deniz suyunda, derinlik veya dolaşım yokluğu ile oksijeninsiz koşullara erişilebilir, örnek Karadeniz. Petrol, çoğunlukla sığ çökeltme koşulları yansıtan ortamlarda, oksijenin eksikliği ile bayatlamış (kokuşmuş) sulara biriken sedimanlar içinde oluşur.

Anaerobik ortamın varlığı için basit olarak bilhassa sülfürlerin (pirit), siyah veya koyu renkli sedimanların bulunuşu gösterilebilir. Eğer deniz dibi çöker ve sedimantasyon hızlı olursa, bakterilerle indirgenmiş yağ asiti ürünlerini içeren sedimanlar birikmeğe başlar. Bu ham petrol ürünlerinin (veya protopetrol) ne olacağı bilinmemektedir. Belkide

bu diğ er organik bileş enlere katılarak, kil ve şey illerdeki organik madde- nin % 90' nını oluşt uran "K E R O J E N" i meydana getirirler. Bütün şey il ve karbonatlar, bünyelerinde dağı lmı ş (disseminated) üç tip orga- nik madde içerirler.

1. Çözülebilir sıvı hidrokarbonlar
2. Çözülebilir asfalt
3. Çözülemediyen organik madd e; KEROJEN (Hund ve Jemiesan, 1956).

O halde petrolün ince dokulu, tortullardaki organik maddeden oluş tuğ una dair ş üphe kalmamı ş tır.

İNORGANİK KÖKEN TEORİLERİ

Bu teoriler çok eski olup ş u anda önemlerini tamamen kaybetmiş lerdir. Dayanakları, inorganik gereç ten başlayarak laboratuvarlarda metan, etan ve benzen hidrokarbonlarının yapılabilmesidir. Fakat bun- ların aynı tarzda olduklarına dair belirtiler bulunamamı ş tır.

Petrolde bulunan birçok HC bileş enleri organik kökenlidir. Yapı- lan organik kimyasal analizlerle bu kanıtlanmı ş tır.

Çok seyrek olmak şartıyla, petrol nadiren volkanizma ürünleriyle birlikte bulunabilir. Bu durumlarda, petrolün daha derindeki tortul malzeme ile ilgili olduğ u sonucuna varılmı ş tır.

Denizel organik maddelerde % 7-10 H, petrolerde ise % 11-15 H bulunur. Arada küçük bir fark vardır. Tortullarda serbest H'in bulun- masıda olağ an değ ildir. Volkanlarda ise çok hidrojen vardır. Bu belkide aş ırı ısınmı ş su buharından ileri gelir. Bu Magnetitin Hematite indirge- mesiyle türemi ş tir.



Kayaçlardan kurtulan Hidrojen organik maddeye dokunabilir ve birleşerek Hidrojenlenmeyi meydana getirebilir. Bu hidrojenleşme yer- küresi içinde türemiş olayların veya bakteri etkinliğinin sonucudur.

Eğ er petrol kozmik kökenli olsaydı, yer yuvarlağ ında daha bitevil yapılması ve eski kayalarda da bulunması gerekirdi. Halbuki Prekamb-

riyen, Kambriyen, Triyas ve Pleistosen de gözenekli ve geçirimli kayalar mevcut isede pek az hidrokarbon vardır.

ORGANİK KÖKEN

Protopetrol; petrolün ilk kaynak ürünüdür. Protopetrolün organik olduğuna dair üç özellik vardır.

1. Organik madde sedimanter kütleler içinde büyük miktarlarda bulunur. Bitki ve hayvan kalıntılarında karbon ve hidrojen oranı yüksektir. Bakteri etkinliğiyle de karbon ve hidrojen gelişmektedir.

2. Çoğu ham petrolde porfirin pigmenti bulunur ve hemen hepsinde bulunan azot az çok organik kökeni anlatır. Azot hidrolize protein olan amino asitlerinin ($\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$, yani bütün canlı maddelerin temel bir bileşimidir. Bir çökeltide var olan organik maddenin miktarını bulmada azot veya karbon kapsamından yararlanır.

Azot, petrolde başlıca karmaşık hidrokarbonların bir bileşimi olarak bulunur.

3. Polarize ışığın, polarize düzlemini döndüren gücü (yani optik etkinliği) çoğu petrolerin bir özelliğidir. Bu özellik inorganik maddelerde görülmez. Ortalama kaynama noktasına malik kesimlerde optik faaliyet en çoktur ve damıtma süresince bitevil değildir. Optik etkinlik organik maddedeki kolestrolün ($\text{C}_{26}\text{H}_{45}\text{OH}$) varlığı dolayısıyladır ve bu madde hem hayvan hem de bitkilerde bulunur. Bu nedenlerle de petrolün kökeninin organik olduğu kabul edilmektedir.

Petrol hidrokarbonları ve hidrokarbon bileşiklerinin birçok canlı organizmalarda değişmiş veya değişmemiş olarak bulunuşu ve bunlarında çökellerle birlikte sedimanlar arasında varoluşu, petrol kökeninin organik olduğuna dair kuvvetli delillerdir.

Bu hususta ayrıntılı araştırmalar yapılmış ve yapılmaktadır. Bütün bu şeylerle karbonatlarda genel olarak üç tip organik madde belirlenmiştir. Bunlar; a) erir sıvı hidrokarbonlar, b) erir asfalt. c) eriyen kerojedir.

Eriyebilen petrol hidrokarbonlardan başka, organik madde içinde pek çok erimeyen HC bileşikleri, asfalt ve karmaşık organik maddeler vardır. Bunlardan bazıları bakteri etkisi, ısı, basınç veya kataliz etkisiyle petrol HC'larına dönüşmüş olabilir.

Karmaşık yapıya erimeyen organik maddeler kerojeni oluştururlar. Bu kerojen bir Pirobitüm'dür. Çoğu canlı organizmalar; hidrokarbonlar, hidrokarbon bileşikleri, yağ asitleri v.b. kapsarlar. Bunların hepside şeyil ve karbonat kayalarda az bir değişiklik veya değişmeksizin doğrudan doğruya sedimanlar içine karışmışlardır.

Hazne kayalarda bulunan petrolün organik maddeye kıyaslanmasıyla aşağıdaki veriler elde edilmiştir.

Sediman içinde Organik madde %	Ham Petrol %
Karbon 52-71	83-87
Hidrojen 5-10	11-15
Oksijen 5-20	nadir - 4
Nitrojen 4-6	" - 4
Kükürt -	" - 4

KEROJEN

Çözülebilir HC'lara ilave olarak tortullardaki organik maddenin birçok çözilemeyen hidrokarbon bileşikleri, asfaltlar ve karmaşık organik maddeler varlığına değinilmiştir. Bu çözilemeyen karmaşık maddeler bir pirobitüm olan kerojeni oluştururlar.

Hazne kaya olmıyan sedimanlarda rastlanan % 85-95 arasında bir değere ulaşan organik madde çoğu zaman kerojendir. Kerojen olağan organik çözücülerde erimeyen katı bir pirobitümdür. Parçalanması için ısı gereklidir. Element haline göre kerojen başlıca karbon, hidrojen ve oksijen ile daha az oranda nitrojen ve kükürtden yapılmıştır.

Kerojen, bakterilerle değiştirilmiş, bitki ve hayvan kalıntılarında meydana gelmiş ve organik çözücülerde ve asitlerde çözülmeyen ve tortullar içinde dağınık halde bulunan koyu renkli bir maddedir. Kökeni itibariyle üç tip kerojen mevcuttur.

KEROJEN TIPLER

1. TİP: Genellikle, algal lipidlerden veya mikrobiyolojik faaliyetleri sonucu lipid oranı yükselmiş organik maddelerden türemiştir. Petrol ve gaz oluşturma oranı yüksektir.

2. TİP: Denizel organik maddelerin indirgeme ortamında çökmesi sonucu meydana gelirler. Petrol ve gaz üretme oranı 1. tipe göre daha düşüktür.

3. TİP: Gelişmiş karasal bitkilerden itibaren oluşmakta ve sadece gaz üretebilmektedir.

Kerojen tipinin belirlenmesi Rock-Eval analizleriyle yapılır.

Kerojenin kimyası değişkendir. İsim olarak daha ziyade artık maddeler dizisini sembolize eder. Molekül ağırlığı 3000 civarında, temel yapısı azot, kükürt ve oksijen atomlarından oluşan aromatik halka levhalarının kümelenmesinden oluşur. Levhaların kenarlarında, normal parafinleri içeren çeşitli organik bileşikler bağlanmıştır.

Isısal parçalanma (Thermal craking) ana kerojen molekülünden bunları ayırır ve duraylı parafin bileşiklerini oluşturur.

Ham petrol, 150°C den fazla sıcaklıklara dayanamayan, ısıya hassas pek çok bileşikleri içerir. Dolayısıyla ham petrol, bir zamanlar ileri sürüldüğü gibi kerojenli killerin veya şeyillerin yüksek ısı-distilasyonu neticesi oluşmamıştır, fakat ana kaya potansiyeline haiz böyle bir kaya, çok uzun süre ile daha hafif ısıtmaya tabi tutulursa Kerojen molekülleri parçalanabilir ve parafin halkaları serbest kalabilir.

Daha uzun süreli ısınma, bitişik kil minerallerinin katalizörlüğü ve jeostatik basınç neticesinde çözülebilir. "Bitüm" bileşiklerinden çeşitli doymuş, doymamış hidrokarbonlar, asfaltlar v.d. oluşabilir. Normal parçalanma işlemi petrolün ana kayasında başlar hazne kayaya göçünden sonrada devam edebilir.

Özet olarak, Bugünkü geliştirilmiş teknik ve Laboratuvar esaslarıyla artık petrolün organik kökenli olduğunu vurgulayan birkaç önemli hususta şunlardır. Bu veriler şimdiye kadar yapılmış araştırmaların sonucunda elde edilmiştir.

a) Petrol organik kökenden oluşmuştur.

b) Petrolün köken materyali organik bileşimler olup genellikle de suda yaşayan küçük yaratıklardır (bitkisel planktonlar, bakteriler, hayvansal planktonlar). Bunlar küçük miktarlarda hidrokarbonlar ve indirgenmiş bileşimler, fakat çoğunluklarda oksitli bileşikler ihtiva ederler.

c) Bu ana çıkış maddeleri yer yer denizel çamurlarda ve deniz tabanı çamurlarında bulunurlar. Böylece organik materyal ihtiva eden çamurları oluşturur. Bu organik maddenin orada korunması havasız ortam koşullarında mümkün olur.

d) Sedimanlarda, oksitlenmiş bileşiklerin indirgenmesi, mikrobiyolojik olaylar nedeniyle öncelik taşır. Buna radyoaktif olaylarda yardımcı olabilir, fakat değişim hızı çok yavaş olur. Organizmalarda oluşmuş hidrokarbonlar bu olayı yükseltir.

e) İndirgeme ile elde edilen basit hidrokarbonlar killerin katalitik etkisiyle daha yüksek bileşenlere dönüştürülebilir. Bu esnada bakterilerin etkisi mümkündür.

Petrolün ana çıkış maddesini oluşturan organik maddeler genellikle 3 farklı türdendirler.

1. Bileşim ve şekilce, hazne kayada bulunan ham petrolün ağır kesimine benzerler.

2. Bileşim ve şekilce, ham petrolün asfaltık bileşimini andıranlar.

3. Çoğu hazne oluşturmeyen çökellerdeki organik maddenin çoğunu meydana getiren, erimeyen Pirobitum cinsinden organik maddeler halinde kerojen.

Erdman, çökellerde bulunan değişik petrol HC'larını incelemiş hem petrolde hem de çökellerde oldukça önemli miktarlarda bulunan bu maddelerin bir sentezini yapmıştır.

1. Düşük moleküllü aromatik hidrokarbonlar, petrolün % 5'e varan bir kesirini oluştururlar. Bunların kaynama noktaları 250°C olup benzen, naftalin, tolüen, etilbenzen, ksilen ve diğerleri gibi. Bunlar daha ziyade eski çökellerde mevcut olup yeni çökellerde bulunmazlar.

2. Hafif alifatik (parafinler) hidrokarbonlar (Metan, Etan, Propan, Bütan, Pentan v.b) ham petrolün ayırtman kesiridirler. Canlı organizmaların bilinebilen en düşük aşamadaki hidrokarbonları olan C₅ veya M-heptan üyelerinden oluşmuşlardır.

Proteinler önemlidirler, belkide alifatik HC'ların kaynağını açıklayacak yeterliktedirler. Proteinleri oluşturan çoğu aminoasitlerin bilinen tepkimeleri bütün gerekli alifatik izomerleri verebilirler.

Eski çökellerde birçok aminoasitler bulunursa da bu günün çökellerinde bunlar daha çok sayıda ve bol miktardadırlar.

3. Ortaç ve ağır alifatik, naftanik ve aromatik hidrokarbonlar, hem çökellerde hemde ham petrolde bulunurlar. Bunların bazılarının bitkilerle hayvanların lipid bileşiminde oluştukları ve duraylılıkları sayesinde jeolojik zaman süresinde az değişikliğe uğradıkları ileri sürülmektedir.

ASFALT

Çökellerdeki ve petrollerdeki organik kısmın koyu renkli, hidrokarbon olmıyan bölümünü oluşturur. Bunlar oksijen, nitrojen, kükürt ile metal Vanadyum ve Nikel gibi elementlerle karbon ve hidrojenden oluşmuştur. Bunlar karmaşık yapıya yüksek molekül ağırlıklı maddelerdir. Bazan ham petrolde % 50'ye kadar bulunabilir.

Asfaltlar canlı organizmalarda rastlanmıyan karmaşık bileşiklerdir. Bunlar selüloz, lignin, klorofil gibi maddelerden türemişlerdir. Klorofil ve hemoglobinle ilişkili doğal pigmentler olan porfirinlerin hem petrolde varlığı, petrolün biyolojik kökenli olduğuna işaret eder.